

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開

昭53—24396

⑪Int. Cl.
C 08 G 18/65
C 08 G 18/10

識別記号

⑫日本分類
26(5) G 111.3
26(5) G 011

庁内整理番号
7160—45
7160—45

⑬公開 昭和53年(1978)3月7日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ポリウレタン尿素の製造法

⑮特 願 昭52—97926

⑯出 願 昭52(1977)8月17日

優先権主張 ⑰1976年8月18日 ⑱西ドイツ国
⑲P 2637115.3

⑳発明者 エーベルハルト・ケーニツヒ
ドイツ連邦共和国レーヴアーク
ーゼン3ヘツケンヴェク1デー
ヨゼフ・ペダイン
ドイツ連邦共和国ケルン80ハー
フェルカムプ6

同

同

カルル・アルノルト・ヴェーベ

㉑発明者

ル
ドイツ連邦共和国レーヴアーク
ーゼン1ザールシュトラッセ59
マンフレット・ハイエク
ドイツ連邦共和国ケルン80ハー
ネンヴェク1

㉒出願人

バイエル・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国レーヴアーク
ーゼン—バイエルヴェルク(番
地なし)

㉓代理人

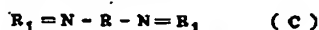
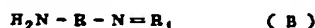
弁理士 川原田幸 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 ポリウレタン尿素の製造法

2. 特許請求の範囲

水の存在下又は必要があれば水と溶媒の存在下
に、イソシアネート基を含むプレポリマーとアミ
ノ基を含む硬化剤混合物とからポリウレタン尿素
を製造する場合、使用する硬化剤混合物が次の一
般式に相当する化合物から成ることを特徴とする
ポリウレタン尿素の製造法。



(ただし、Rは炭素数が2〜8で、更に-O-又
は-N- (式中、Xは-H、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇又
X

は-C₄H₉を表わす。)を含み得る2価の脂肪族、
脂環式又は芳香族基置換脂肪族(araliphatic)
基を表わし、

R₁は炭素数2〜8のケトン又はアルデヒドから
環素を除いて得ることができる様な脂肪族又は脂

環式基を表わし、また混合物中のモル比は、次の
通りとする：

$$\frac{\text{A}}{\text{B}+\text{C}} = 1:2.0 \sim 1:3$$

$$\frac{\text{B}}{\text{C}} = 1:2 \sim 2:1 \text{ 及び}$$

$$\frac{\text{A}+\text{B}+\text{C}}{\text{H}_2\text{O}} = 1:1.4 \sim 1:2.0$$

3. 発明の詳細な説明

本発明は、シート標構造物のラミネート、ラッ
カー塗装及びコーティング用並びにシード及びフ
イルムの製造用に使用し得るポリウレタン尿素を
製造するための低溶媒法に関するものである。

ポリウレタン尿素は、一般にイソシアネート基
を含むプレポリマーとポリアミンとを反応させて
製造される。ポリウレタン尿素は、かなり工業的
に重要なものであり、例えばコーティングや含浸
用、シートやフィルム等の製造用及びエラストマー
の分野で広く使用される。

現状では、ポリアミンとポリイソシアネートと
の発熱反応を制御するのに、各種の方法が使用さ
れる。例えば、しばしば使用される一方法には、

ポリイソシアネートとの反応性が低い化学的性質を有するポリアミンを使用する方法がある。このポリアミンは、主として、芳香族核に置換した電子吸引基によりその反応性が減少される芳香族ポリアミンである。当該芳香族ポリアミンは、適当な機械でイソシアネートプレポリマーと均一に混合することができる。当該混合物は、かなり長時間液状として存在するので注型、スプレー又はナイフコーティングによる塗装が可能となる。

しかしながら、芳香族ポリアミンは、種々の難点を有す。例えば当該ポリアミンは、生体学上緩慢な場合もあり、また空気や日光に当たると黄変するので、耐光性コーティングの製造には不適当である。

これらの問題を生じない脂肪族及び脂環式ジアミンは、これまでいかなる方法でも満足にポリウレタンの製造に使用できなかった。現状では、脂肪族ポリアミンからのポリウレタン尿素の製造は、希釈剤例えば多量の溶媒を使用してのみ行うことができる。ポリウレタン尿素を最終生成物例えば

コーティングに仕上げることは、工程の第二段階であり、この段階では溶媒の蒸発を必要とし、従つてエネルギーを消費するだけでなく、環境汚染や経済的な理由で溶媒を回収しなければならない。

芳香族ポリアミンとポリイソシアネートとを使用し、この成分を混合した後、基材にポリ尿素を形成させるタイプの反応コーティング法は、現状では脂肪族又は脂環式ポリアミンを使用して行うことができない。その理由は、これらのアミンの反応性が高いからである。従つて、脂肪族及び脂環式ジアミンの反応性を、アミノ基をブロックして、減少させ様とする試みがなされてきた。この試みは、遊離のジアミンを使用せずに、例えばアミンとアルデヒドやケトンとの反応生成物、即ちビスアルドイミン(bisaldimine)又はビスケトイミン(bisketimine)を使用して反応を行うことを意味する。これを使用して得られたラッカーは、例えばドイツ特許出願公開明細書第2325824号に開示されている。当該明細書によれば、硬化

剤として使用するビスアルドイミンは、ポリアミンとアルデヒドとの反応で生成する水を除去して製造される。

硬化剤として使用するケトイミン化合物を製造するもう一つの方法は、ドイツ特許出願公開明細書第1694356号及び第2037458号に開示されているが、この方法は、反応で生成した水を、不活性乾燥剤例えば分子篩を用いて除去することから成る。

満足な性質を有するコーティングやラッカーは、この様なブロックされたジアミンから得ることはできるが、工程は、次の理由で技術的には全く満足されるものではない：

ジアミンは、高分子のポリウレタン尿素が生成する前に、ビスアルドイミンやビスケトイミンから再び生成させねばならない。このため水を必要とするが、この水は、フィルムの間隙例えば空気中の水分から吸収される。従つて、この様なラッカーやコーティングの性質は、周囲の空気の水含有量によつて大幅に左右されることになる。勿論、

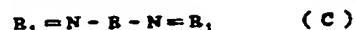
この水分含有量は、広範囲に変わり易いので、同じ結果を得ることはしばしば困難である。更に、水分は、フィルムの上から入るので、一番上の層のみが非常に速やかに硬化し始めるが、下の層は、完全に硬化するのに日数を要する場合がある。比較的厚いフィルムの場合、得られるポリウレタン尿素は、不均一であり、最終的な強度はしばらくした後でなければ得られない。このため、新式の塗装機を使用し、この様なビスケトイミンとイソシアネートプレポリマーから反応法によりポリウレタン尿素コーティングを製造することも不可能である。2種の反応成分を混合して基材にスプレーし、コーティング物を乾燥室に送る場合、コーティング物が乾燥室の壁に到る時までには、積重ねし得る状態に完全に硬化されねばならない。しかしながら、機械で可能な時間は、せいぜい約6分なので、コーティング物は、従来の操作条件下では十分に硬化しない。

低溶媒相でイソシアネートプレポリマーを、水及び NH_2 基が一部ブロックされている脂肪族、脂

環式又は芳香族基置換脂肪族 (araliphatic) アミンと混合するならば、これらの問題は解消することができ、また速やかに硬化するポリウレタン尿素は、低溶媒法 (溶媒を少量しか使用しないか又は全く使用しない方法) で得ることができることを、新たに見出した。驚くべきことに、この方法を使用すると、フィルムやラッカーの硬化速度は、事実上使用する水量によつて適宜制御することができる、与えられた条件に適合させることができる。最も驚くべきかつ事実上全く思いもよらないことは、過剰の水が存在するにもかかわらず、水とイソシアネートとは事実上反応せず、またコーティングは決して発泡したり、 CO_2 の放出による発泡もみずがつくことがないということである。

従つて、本発明は、水の存在下又は必要があれば水と溶媒との存在下に、イソシアネート基を含むプレポリマーとアミノ基を含む硬化剤混合物とから、多段階法で行うことができるポリウレタン尿素の製造法に関するものであるが、使用する硬化剤混合物は、次の一般式に相当する化合物から

成る：



(ただし、R は炭素数が 2 ~ 8 で、必要があれば -O- 又は $-\overset{\text{X}}{\text{N}}-$ (式中、X は -H、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇ 又は -C₄H₉ を表わす。) を含み得る 2 価の脂肪族、脂肪式又は芳香族基置換脂肪族を表わし、

R₁ は炭素数 2 ~ 8、好ましくは 3 ~ 6 のケトン又はアルデヒドから酸素を除いて得ることができる様な脂肪族又は脂肪式基を表わし、

また混合物中のモル比は、次の通りとする：

$$\frac{\text{A}}{\text{B}+\text{C}} = 1:20 \sim 1:3, \text{ 好ましくは } 1:10 \sim 1:5,$$

$$\frac{\text{B}}{\text{C}} = 1:2 \sim 2:1, \text{ 好ましくは } 1:1.5 \sim 1.5:1 \text{ 及び}$$

$$\frac{\text{A}+\text{B}+\text{C}}{\text{H}_2\text{O}} = 1:1.4 \sim 1:20, \text{ 好ましくは } 1:1.4 \sim 1:10$$

本発明に係る方法の特別の一態様としては、多

段階好ましくは 2 段階で、硬化剤混合物をイソシアネートと反応させる方法がある。この場合、硬化剤混合物 (水又は必要があれば水と溶媒の存在下に) は、先ず極く少量のイソシアネートプレポリマーと反応させる。次いで、残りのイソシアネートプレポリマーとの最終反応は、第 2 段階で行う。本発明に係る方法のこの態様では、第 2 段階で 2 種の反応物 (イソシアネートプレポリマー及びアミノ基を有するプレポリマー) がほぼ等容量で存在する様に、第 1 段階で多量のイソシアネートプレポリマーと硬化剤混合物とを反応させることが好ましい。こうすることにより、2 成分の混合操作が容易となるだけでなく、硬化剤混合物の物理的性質を変える (例えば粘度を増大したり又は固体含有量を増大したりする方向に) こともできるが、化学的性質例えばイソシアネートの硬化速度には影響を及ぼさない。本発明に必要なイソシアネートプレポリマーの製造用に使用するポリイソシアネートは、その平均イソシアネート官能性が少なくとも 1.8 でなければならない。当該ポ

リイソシアネートには、例えば W. Siefken 著、Justus Liebig's Annalen der Chemie、562、ページ 75 ~ 136 に開示されている様な脂肪族、芳香族及び複素環式ポリイソシアネート、例えばエチレンジイソシアネート、テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、ドデカン-1,12-ジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-及び-1,4-ジイソシアネート並びにこれらの異性体混合物、1-イソシアネート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアネートメチル-シクロヘキサン (ドイツ特許出願公告明細書第 1202785 号、米国特許第 3401190 号)、ヘキサヒドロトリレン-2,4-ジイソシアネート及び-2,6-ジイソシアネート並びにこれらの異性体混合物、ヘキサヒドロフェニレン-1,3-ジイソシアネート及び/又は 1,4-ジイソシアネート、パーヒドロジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート及び/又は 4,4'-ジイソシアネート、フェニレン-1,3-ジイソシアネート及び-

1,4-ジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート及び-2,6-ジイソシアネート並びにこれらの異性体混合物、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート及び/又は4,4'-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、アニリンとホルムアルデヒドとを縮合させた後ホスゲン化して得ることができ、例えば英国特許第874430号及び第848671号に開示されているポリフェニル-ポリメチレンポリイソシアネート、米国特許第3454606号に記載のロ-及びロ'-イソシアネートフェニル-スルホニルイソシアネート、例えばドイツ特許出願公告第1/57601号(米国特許第3277138号)に開示されている様なパークロル化アリアルポリイソシアネート、ドイツ特許第1092007号(米国特許第3152162号)に開示されている様なカルボジイミド基を有するポリイソシアネート、米国特許第3492330号に開示されている種類のジイソシアネート、例えば英国特許

第994890号、ベルギー特許第761626号及び公開オランダ特許出願第7/02524号に開示されている様なアロファネート基を含むポリイソシアネート、例えば米国特許第3001973号、ドイツ特許第1022789号；第222067号及び第1027394号並びにドイツ特許出願公開明細書第1929034号及び第2004048号に開示されている様なイソシアヌレート基を含むポリイソシアネート、例えばベルギー特許第752261号又は米国特許第3394164号に開示されている様なウレタン基を含むポリイソシアネート、ドイツ特許第1230778号に記載のアシル化尿素基を含むポリイソシアネート、例えばドイツ特許第1101394号(米国特許第3124605号及び第3201372号)及び英国特許第889050号に開示されている様なピウレット基を含むポリイソシアネート、例えば米国特許第3654106号に開示されている様なテロマー化反応により製造するポリイソシアネート、例えば英国特許第965474号及び

第1072956号、米国特許第3567763号及びドイツ特許第1231688号に開示されている様なエステル基を有するポリイソシアネート、ドイツ特許第1072385号に記載のアセタールと上記イソシアネートとの反応生成物及び米国特許第3455883号に記載のポリマー脂肪族基を含むポリイソシアネートがある。

イソシアネートを商業的に製造する場合に得られ、なおイソシアネート基を含む蒸留残渣も、必要があれば上記ポリイソシアネートの1種又は2種以上の溶液として使用することができる。上記ポリイソシアネートの混合物も使用し得る。

本発明によつて好ましいポリイソシアネートには、次のものがある：1-イソシアネート-3,5,5-トリメチル-5-イソシアネートメチル-シクロヘキサン、パーヒドロ-4,4'-ジフェニルメタン-ジイソシアネート及びトリレンジイソシアネート異性体。

イソシアネートプレポリマー製造用のこれらのポリイソシアネートと反応させる化合物は、水酸

基数が2~8で分子量が800~10000、好ましくは1000~6000のポリヒドロキシ化合物、例えば水酸基数が少なくとも2、一般に2~8、好ましくは2~4で、均質で泡状のポリウレタン製造用として公知のポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカルボネート及びポリエステルアミドであればよい。

水酸基を含む適当なポリエステルには、例えば多価、好ましくは2価アルコール、また必要があれば3価アルコールを加えた2価アルコールと多、好ましくは2塩基カルボン酸との反応生成物がある。遊離のポリカルボン酸の代りに、相当する無水ポリカルボン酸若しくは低級アルコールの相当するポリカルボン酸エステル又はその混合物も、勿論ポリエステル製造用に使用し得る。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族及び/又は複素環式のものでもよく、また例えばハロゲン原子で置換されたり、不飽和のものでもよい。

例としては、次のものが挙げられる：こはく酸、

アジピン酸、スベリン酸、アセライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリツト酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、ダイマー及びトリマー脂肪酸、例えば必要があればモノマー脂肪酸を混合したオレイン酸、ジメチルテレフタレート及びテレフタル酸-ビス-グリコールエステル。適当な多価アルコールの例には、次のものがある：エチレングリコール、プロピレングリコール-(1,2)及び-(1,3)、ブチレングリコール-(1,4)及び-(2,3)、ヘキサンジオール-(1,6)、オクタンジオール-(1,8)、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール(1,4-ビス-ヒドロキシ-メチルシクロヘキサニ)、2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール-(1,2,6)、ブタントリオール-(1,2,4)、トリメチロールエ

タン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール及びソルビトール、メチルグリコシド、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール及びポリブチレングリコール。ポリエステルは、ある程度カルボキシル末端基を含むものでもよい。ラクトン例えば ϵ -カプロラクトン、又はヒドロキシカルボン酸例えば γ -ヒドロキシカプロン酸のポリエステルも使用し得る。

本発明で使用する水酸基数が少なくとも2、一般に2〜8、好ましくは2又は3のポリエーテルも公知であり、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ステレンオキシド又はエピクロロヒドリンの様なエポキシドを例えば BF_3 の存在下にそれぞれ重合させるか、又はこれらのエポキシドを必要があれば混合物として又は連続的に、水、アンモニア、アルコール又はアミンの様な反応性水素

原子を有する出発成分例えばエチレングリコール、プロピレングリコール-(1,3)若しくは-(1,2)、トリメチロールプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、アニリン、エタノールアミン又はエチレンジアミンに付加させて製造することができる。本発明では、蔗糖ポリエーテル例えばドイツ特許出願公告明細書第1/76358号及び第1/064938号に開示されたものも使用し得る。多くの場合、主として一般OH基(ポリエーテル中に存在する全OH基に対し90重量%まで)を含むポリエーテルを使用することが好ましい。OH基を有するポリブタジエンと同様に、ビニルポリマーで変性したポリエーテル例えばポリエーテルの存在下にステレン又はアクリロニトリルを重合させて得られる化合物(米国特許第3383351号；第33044273号；第3523093号及び第3110695号並びにドイツ特許第152536号)も適当である。

特にポリチオエーテルとして挙げられるものは、チオグリコール自身及び/又はこれを他のグリコ

ール、ジカルボン酸、ホルムアルデヒド、アミノカルボン酸又はアミノアルコールと反応させて得られる縮合生成物である。得られる生成物は、各成分によつてポリチオ混合エーテル、ポリチオエーテルエステル又はポリチオエーテルエステルアミドである。

適当なポリアセタールには、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、4,4'-ジオキシエトキシジフェニル-ジメチルメタン及びヘキサンジオールの様なグリコールとホルムアルデヒドとの反応から製造し得る化合物がある。本発明に連するポリアセタールは、環状アセタールを重合させても製造し得る。

使用する水酸基を含むポリカルガネートは、公知のもの例えばプロパンジオール-(1,3)、ブタンジオール-(1,4)及び/又はヘキサンジオール-(1,6)、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール又はテトラエチレングリコールの様なジオールとジアリールカーボネート例えばジフェニルカーボネート、又はホスゲンとの反応

で製造し得るものでよい。

適当なポリエステル及びポリアミドには、例えば多塩基飽和及び不飽和カルボン酸又はその無水物と多価飽和及び不飽和アミノアルコール、ジアミン、ポリアミン及びその混合物とから製造される主として線状の縮合物がある。

既にウレタン又は尿素基を含むポリヒドロキシ化合物及び変性又は非変性天然ポリオール例えばひまし油、炭水化物例えば澱粉も使用し得る。アルキレンオキシドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂又はアルキレンオキシドと尿素-ホルムアルデヒド樹脂との付加生成物も、本発明には適している。

本発明で使用し得るこれらの化合物の代表的なものは、例えば High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Vol. I, 1962, ページ 32 ~ 42 及び ページ 44 ~ 54、及び Vol. II, 1964, ページ 5 ~ 6 及び 198 ~ 199 並びに

第 2550797 号；第 2550833 号及び第 2550862 号に開示されている。さもなければ、米国特許第 3869413 号又はドイツ特許出願公開明細書第 2550860 号によれば、当該変性ポリヒドロキシ化合物は、先に製造したポリマー水分散液をヒドロキシ化合物と混合し、次いでこの混合物から水を除けば得ることができる。

上に示した種類の変性ポリヒドロキシ化合物を、ポリイソシアネート重付加法で出発成分として使用すると、多くの場合、事実上機械的性質の改善されたポリウレタン樹脂が得られる。

イソシアネートプレポリマー製造用に使用する出発物質には、“鎖伸長剤”として知られている種類の分子重約 300 以下の低分子量ポリオールもある。この種の好ましいポリオールには、次のものがある：エタンジオール、ブタン-1,4-ジオール及びトリメチロールプロパン。この外、この目的に使用し得るものには、次のものがある：プロパン-1,3-ジオール及び-1,2-ジオール、

Kunststoff - Handbuch, Vol. W, Vieweg -

Hochtien, Carl - Hanser - Verlag, Munich,

1966, 例えば 45 ~ 71 に開示されている。

イソシアネートと反応し得る少なくとも 2 個の水素原子を含み、分子量 400 ~ 10000 を有する上記化合物の混合物例えばポリエーテルとポリエステル混合物も、勿論使用し得る。

しかしながら、本発明では、高分子量重付加物又は重縮合物が微分散した又は溶解した形で含まれるポリヒドロキシ化合物も使用し得る。この様な変性ポリヒドロキシ化合物は、重付加反応（例えばポリイソシアネートとアミノ基を有する化合物との反応）又は重縮合反応（例えばホルムアルデヒドとフェノール及び／又はアミンとの反応）を上記の水酸基含有化合物中で行う場合に得られる。当該方法は、例えばドイツ特許出願公告明細書第 1168075 号及び第 1260142 号並びにドイツ特許出願公開明細書第 2324134 号；第 2423984 号；第 2512385 号；第 2513815 号；第 2550796 号；

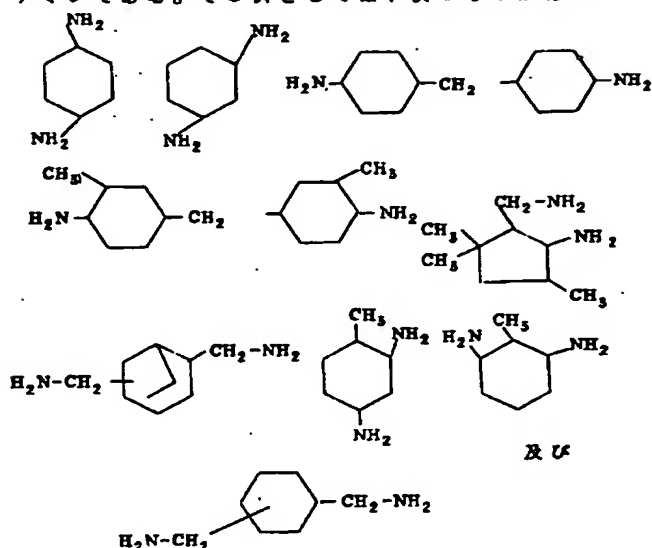
ブタン-1,3-ジオール、-1,4-ジオール及び-2,3-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサタン-1,6-ジオール、ビス-ヒドロキシエチル-ヒドロキノン、グリセロール及び-N-メチル-ヒドロキシエチルアミン。

イソシアネートプレポリマーの製造は、公知の方法で、高分子量ポリヒドロキシ化合物、更に必要があれば鎖伸長剤及び過剰のポリイソシアネートを反応させて行われる。NCO/OH の比は、1.2 : 1 ~ 6.0 : 1、好ましくは 1.6 : 1 ~ 3.0 : 1 として使用する。

本発明で使用する硬化剤混合物は、少なくとも 2 個の脂肪族基に結合した NH_2 基を有するポリアミンをベースとする。この種のアミンには、例えばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、2,2,4-及び 2,4,4-トリメチル-ヘキサメチレンジアミンの異性体混合物、1,3-及び-1,4-キシリレンジアミン、ビス-(2-アミノ-エチル)-アミン及びメチル-ビス

-(3-アミノプロピル)-アミンがある。

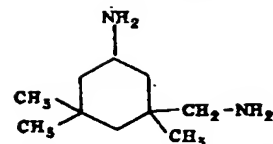
本発明で使用する好ましいアミンは、脂環式ジアミンである。その例としては、次のものがある：



特に好ましいのは、次のものである：

時には、分子ケトン又はアルデヒドでブロックされる遊離ジアミン及び両アミノ基がブロックされるジアミンを、本発明に記載する割合で硬化剤混合物中に存在させねばならない。特に驚くべきことは、多量の水が存在するにもかかわらず、密着ではアミノ基のほとんどがブロックされたままであり、遊離アミンとして存在するのは極少量であるということである。硬化剤混合物中の組成は、種々の分析法（例えばガスクロマトグラフィー）により、容易に測定し得る。

しかしながら、所望により、本発明で使用する硬化剤混合物は、ビスケイミン又はビスアルドイミンを単離せずに製造することができる。この場合、例えばジアミンは、遊離する水を除去せずにケトン及び／又はアルデヒドと還流下に沸騰させる。この様にして、ジアミン、一部ブロックされたジアミン及びビスケイミン又はビスアルドイミンの混合物が得られるが、水含有量が十分のため、本発明に係る方法には未だ適当でない。更に多量の水を加えると、適当な硬化剤混合物と



本発明に係る方法では、アミンを純粋な形ではなく、相当するアルドイミン又はケイミンと水との混合物として使用する。当該混合物は、例えば次の様にして製造し得る：ビスケイミン又はビスアルドイミンは、ジアミンと過剰のケトン又はアルデヒドを加熱すれば製造され、純粋な物質として単離し得る。次に、水及び必要があれば遊離のジアミンを、当該ビスケイミン及びビスアルドイミンに加える。本発明で必要とする水量は、存在するケイミン又はアルドイミンを完全に加水分解するのに使用される量よりも多い。加水分解度は、加熱すれば適宜調整し得る。使用する水量は、本発明で定めた範囲内で変えることができるので、所定の硬化条件下における硬化剤混合物の反応性は、イソシアネートプレポリマーの反応性に完全に適合させることができる。硬化

なるが、成分の割合は、定めた範囲内とする。

本発明で使用するアルデヒド又はケイミンは、炭素数2〜8、好ましくは3〜6のものである。その例としては、次のものがある：アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロペンタノン及びシクロヘキサノン。

本発明に係る方法は、溶媒含有量を低くして行うのが有利である。反応混合物中の溶媒の割合は、好ましくは50重量%以下、最も好ましくは40重量%以下である。硬化剤混合物中に溶媒を使用する主な理由の一つは、定量（dosing）を容易にすることである。イソシアネートプレポリマーや硬化剤混合物用に使用し得る適当な溶媒の例としては、次のものがある：炭化水素（必要があればハロゲン化された）例えばトルエン、キシレン又はクロロベンゼン；エステル例えばエチルグリコールアセテート及びエチルアセテート；並びにケ

トン例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノン。その他、通常使用される溶媒例えばジメチルホルムアミドも使用し得る。

しかしながら、本発明では、非毒性、比較的毒性のない溶媒を使用するのが好ましい。硬化剤混合物用溶媒として、アルコール例えばイソプロパノール、イソブタノール、エタノール又はエチレングリコール-モノメチルエーテルも使用し得る。イソシアネートプレポリマーと硬化剤混合物との反応は、イソシアネート/ヒドロキシルの比を0.9:1〜1.2:1、好ましくは0.95:1〜1.1:1、最も好ましくは1.0:1〜1.05:1とし、一般に10〜100で、好ましくは50〜80で行われる。しかしながら、発泡コーティングを製造する場合には、反応温度を約200℃、好ましくは約150℃に上げることができる。この様な場合に使用する発泡剤は、加熱したときにガスを遊離する物質例えばアゾジカルボンアミド(殊に重金屬塩即ち“キツカー”の存在下に)、ジフェ

ニルスルホン-3,3-スルホヒドラジド、5-モルホリル-チオトリアゾル又はアゾイソ酪酸ジニトリルが好ましい。

本発明に係る方法は、特に反応コーティング又はラッカー塗装に使用される。公知の技術に見られない主な利点は、貯蔵してもその性質がもはや変化しない完全に硬化したコーティングやラッカーが、ある範囲内で変化し得る短時間内で得ることができることである。もう一つの重要な利点は、コーティングの性質に有害な影響を及ぼし易い触媒が、硬化反応を促進させたり遅延させるのに必要がないということである。本発明では、加えた水量によつて簡単に反応性が制御される。

公知の補助剤及び添加剤例えばレベリング剤、増粘剤及び顔料も、本発明では使用し得る。

本発明に係る方法は、皮革、泡状又は非泡状合成樹脂、及び織物のコーティングの製造用並びに紙、木又は金属のラッカー塗装用に使用し得る。直接法でも反転法(中間支持体として分離用ホイール、離型紙又はマトリックスを使用)でも、使用

できる。

本発明に係る方法を、次の実施例により説明する(数値は、特に断らなければ、重量部又は重量パーセントを示す)。

(a) イソシアネートプレポリマーの製造

プレポリマーA

1-イソシアネート-3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキサノール(イソホロンジイソシアネート)444gを反応器に入れる。室温で攪拌しながら、順次ブタン-1,4-ジオール9g、トリメチロールプロパン9g並びにアジピン酸、エチレングリコール、ジエチレングリコール及びブタン-1,4-ジオールから得られる水酸基価56、分子量2000のヒドロキシルポリエステル/600gを加える。反応混合物を加熱し、110℃で約1時間(イソシアネート含有量が一定となるまで)保つ。65℃に冷却後、反応混合物をメチルエチルケトン4/2gとトル

エン206gで希釈し、77%溶液とする。

プレポリマー溶液の粘度は20℃で1000cP、イソシアネート含有量は2.95%である。これから計算すると、イソシアネート当量は、1425gである。

プレポリマーB

2,4-ジイソシアネートトルエン348gを反応器に入れる。室温で攪拌しながら、アジピン酸、ネオペンチルグリコール及びヘキサメチレン-1,6-ジオールから得られる水酸基価66、分子量1700のヒドロキシルポリエステル/700gを加える。反応混合物を加熱し、60℃で1時間保つ。次に温度を80℃に上げ、イソシアネート含有量が一定となるまで反応を続ける。次に反応混合物にトルエン520gを加えて希釈し、80%溶液とする。

プレポリマー溶液の粘度は25℃で2500cP、イソシアネート含有量は3.26%である。計算したイソシアネート当量は、1290gである。

プレポリマーC

プレポリマーCでは、プレポリマーAで使
用したアジピン酸ポリエステルの代りに、ヘキサジ
オール-(1,6)及びブタンジオール-(1,4)
をベースとする水酸基価56、分子量2000の
ポリカルボネートを使用する。反応混合物の組成
や方法、その他は、プレポリマーAの場合と同じ
である。プレポリマーF7%メチルエチルケトン
溶液の粘度は25℃で1500 cP、イソシアネー
ト含有量は2.9%である。これから計算したイソ
シアネート当量は、1450 gである。

プレポリマーD

イソホロン444 g並びにプロパンジオール-
(1,2)及びプロピレンオキシドをベースとする
水酸基価56、分子量2000のヒドロキシポリ
エーテル2000 gを室温で反応器に入れ、
110~120℃でイソシアネート含有量が一定
となるまで反応させる。冷却したプレポリマーの
粘度は20℃で7000 cP、イソシアネート含有
量は3.4%である。計算したイソシアネート当量
は、1230 gに相当する。

また、混合物の全水量は37.88 gである(ケト
イミン基をアミノ基に加水分解するのに必要な理
論水量は、24.88 gである)。

個々の硬化剤成分のモル比の値は、次の通りで
ある：

$$\frac{A}{B+C} = \frac{12.9}{41.6+45.5} = \frac{1}{6.75}$$

$$\frac{B}{C} = \frac{41.6}{45.5} = \frac{1}{1.1}$$

$$\frac{A+B+C}{H_2O} = \frac{1.0}{2.7}$$

硬化剤混合物のNH₂当量は、300 gである。

硬化剤2(比較)

IPDA/70 g及びメチルエチルケトン430 g
の硬化剤混合物を、新たに水を加えないで、硬化
剤1の場合と類似の方法で製造する。この硬化剤
混合物をガスクロマトグラフ分析すると、存在す
る水に対する個々の硬化剤成分(硬化剤1参照)
のモル比は、次の通りである：

$$\frac{A+B+C}{H_2O} = \frac{1.0}{1.385}$$

硬化剤混合物のNH₂当量は、300 gである。

(b) 硬化剤混合物の製造

(本発明に係る方法に基づく硬化剤混合物は、
以下単に「本発明に係る硬化剤」という。)

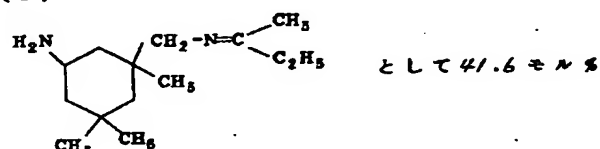
硬化剤1

3,3,5-トリメチル-5-アミノメチル-シク
ロヘキシルアミン(IPDA)/70 g、水/3 g
及びメチルエチルケトン4/7 gの混合物を還流
下に2時間煮沸させる。冷却すれば、この混合物
は、いつでも硬化剤として使用される。

混合物に使用したIPDA/70 g(1モル)は、
次の形で存在する：

(A) 遊離のIPDAとして12.9モル%

(B)



(C) IPDAのビス-メチルエチルケトン-ケトイ
ミンとして45.5モル% (組成は、混合物をガスク
ロマトグラフ分析して計算した。)

硬化剤3

3,3,5-トリメチル-5-アミノメチル-シク
ロヘキシルアミン(IPDA)/70 g及びメチルエ
チルケトン(MIBK)300 gの混合物を、水分離
器を用いて煮沸し、水36 gを除いた。残った混
合物から、ロータリーエバポレーターで過剰のメ
チルイソブチルケトンを除く。IPDAのビス-メ
チルイソブチルケトイミン334 gから成る残液
は、0.2トルで沸点160℃の殆ど無色の液体で
ある。

ビス-メチルイソブチルケトイミン334 g、
水72 g(この水は、ビスケトイミンを完全に加
水分解するのに必要な水量より36 g多い)及び
イソプロパノール74 gの混合物を、室温で24
時間保つ。この時点で得られた遊離のIPDA、モ
ノ及びジ-ブロックされたIPDA並びに水から成
る硬化剤混合物は、そのイソシアネートプレポリ
マーに対する硬化活性が硬化剤混合物1の場合に
相当する。

硬化剤混合物のNH₂当量は、250 gである。

硬化剤 4~7

本発明に係る下記の硬化剤混合物は、使用するポリアミンやプロッキング剤の性質により、水の量を変えているが、硬化剤 1 及び 3 に類似のものである。

硬化剤混合物は、硬化剤 1 の場合の方法により、次の表に示す成分から製造する。

硬化剤	アミン成分	プロッキング剤	水	アミン当量
4	ヘキサメチレンジアミン 116g; IPDA 170g	メチルエチルケトン 688g; メチルイソブチルケ トン130g	36g	285g
5	IPDA 44.5g; ビス-3-アミノプロピ ルアミン 13.1g	メチルエチルケトン 420.8g	21.6g	300g
6	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジ メチル-ジシクロヘキ シル-メタン 238g	メチルエチルケトン 350g	12g	300g
7	1,4-ビス-アミノメチ ルベンゼン 136g	イソブチルアルコール 144g; メチルエチルケトン 296g	24g	300g

その 1 当量当たり 10 重量部の顔料と共に、専用の容器に入れる。顔料を加えると、硬化剤混合物の NH_2 当量は、330g となる。プレポリマーと硬化剤を当量に相当する割合で、途中に定量装置を有する専用管でスプレーガンに送る。供給速度は可変性であり、例えば 1 分間当たりプレポリマー A 480g 及び硬化剤 1 (含顔料) 111g とする。スプレーガンの出口で、2 成分を圧縮空気 (操作圧力 4.5 kg/cm^2) の気流で混合する。コーティング層の厚さを等しくするため、100mm の幅で 1 分間当たり約 28 回、前後にガンを移動させる。

シリコンゴムをコートし、天然皮革の模様が有するマトリックスを、1 分間当たり 1.6m の速度でガンの下を移動させる。マトリックスにスプレーされた組成物は、フィルム状となり、スプレー後約 1 分で硬化し始める。コートすべき皮革片をこの上に置き、圧力をかける。次いでこのコーティングを 80℃ に加熱した乾燥室に送る。スプレー時から約 6 分後、コーティングは、マトリク

(c) ポリウレタン尿素の製造

本発明に係る硬化剤混合物 1 及び 3~7 のイソシアネートプレポリマーに対する反応性は、必要とするポット-ライフが平均 2~5 分で、常温常圧において平均 4~8 分の所望の硬化時間内に十分硬化する。

"ポット-ライフ"とは、約 25℃ の温度で従来法によりスプレーし得るのに十分な低粘度 (約 $150,000 \text{ cP}$) をもはや混合物が有し得なくなるまでの時間の長さである。

実施例 1

2 成分を外部混合用に設計したスプレーガンマシオンを使用し、反転法により皮革片をコートする。スプレーガンマシオンは、主要構成要素として、プレポリマー用の加熱貯蔵容器、硬化剤用の貯蔵容器、硬化剤及びプレポリマー用の専用定量装置、成分の外部混合及び噴射用の同中心ノズルを有するスプレーガン、並びにプレポリマー、硬化剤及び圧縮空気供給用の専用送り装置から成る。

プレポリマー A を加熱貯蔵容器に入れ、60℃ に加熱して粘度を低下させる。硬化剤混合物 1 を、

スから粘つかずにはがすことができる。

ポリウレタン尿素の層は、0.22~0.25mm の厚さを有す。

コートした皮革片は、天然皮革に類似する肌目を有し、短時間に乾燥し、従来の製靴機での加工用に直ちに積み重ねることができる。コーティングと皮革片との結合は優れており、手触りも良い。

コートした皮革サンプルは、次の様にフレキシメーターテストでの曲げに良く耐える：

1. 乾燥状態、200,000 回以上の曲げにも、損傷なし
2. 湿った状態、100,000 回以上の曲げにも、損傷なし
3. -25℃での状態、10,000 回以上の曲げにも、損傷なし。

150℃でのアイロンテストは、目に見える損傷なしで行える。ポリウレタン尿素エラストマーは、次の機械的性質を有す：

引張り強度： 180 kg/cm^2

耐引き裂き伝播性： 30 kg/cm^2

破断伸度：800%

実施例2 (比較例)

新たな水を含ませぬプレポリマーAと硬化剤2を、実施例1の場合と同様に仕上げる。

この系には、次の二つの重大な難点が見られる：

1. マトリックスにスプレーした硬化剤とプレポリマーの混合物は、速やかには十分に硬化しない。皮革片をのせると、混合物は未だ液状のため、基材に含浸する。この結果、皮革片の繊維質表面は、コーティングによる保護が不十分で、ところどころ表面がでている。
2. マシンの端では、スプレー後6分しても、コーティングの反応は、十分でない。コートした皮革は、未だマトリックスに粘つき、損傷させずにはがすことはできない。

実施例3

プレポリマーAと硬化剤1とを室温で、当量の割合で混合する。混合物のポット-ライフは、3分である。厚さ0.5mmのフィルムを、フィルム引き器具でシリコン樹脂材に形成させる。当該フィルムは、既に7分後には完全に硬化し、粘りつかずに基材からはがすことができる。

(b) プレポリマーBを、実施例1の場合と同様の方法により、塗装機で順次硬化剤4及び5と反応させる。塗装機の端で乾燥室を出るコートした皮革片は、非常に乾燥しており、完全に反応していた。ポリウレタン尿素の層は、マトリックス構造の正確な模倣を有していた。表面には、泡を見ることができない。

スプレーした反応成分の硬化と乾燥は、ポリウレタン尿素層のレベリング性と粘着に悪影響を及ぼすことなく、非常に速やかに進行する。従つて、成分間の反応を促進させるために、外部加熱を行う必要がない。本発明に係るこの硬化剤の性質は、収量を大幅に簡便化し得るので経済的である。

実施例7

プレポリマーCを60℃に加熱し、次いで当量の割合で硬化剤と混合する。混合物のポット-ライフは、6分である。この間に、実施例3の場合と同様の方法で製造した厚さ0.5mmのフィルムは、9分後には粘着性がなく、乾燥した手触りを有す。このポリウレタン尿素フィルムは、ポリカルボネ

実施例4 (比較例)

プレポリマーAと硬化剤2とを室温で、当量の割合で混合する。当該混合物は、ポット-ライフが長く(約1/分)、実施例3の場合と同様に製造した厚さ0.5mmのフィルムは、25分後に表面のみが硬化する。硬化した表面の下では、フィルムはかなりの期間柔かい。この例は、公知の技術で得られる硬化剤2が適当でないことも示す。

実施例5及び6

(a) 2種類の混合物を製造するためプレポリマーを使用するが、一方は硬化剤4と他方は硬化剤5と、室温で、当量に相当する割合で混合する。両混合物のポット-ライフは、共に2分である。実施例3の場合と同様の方法で当該混合物から製造した厚さ0.5mmのフィルムは、4分後に硬化し、粘りつかずに基材からはがすことができる。一つの驚くべきことは、イソシアネートと水との起り得る反応過程でCO₂の遊離による発泡が、混合中にも、フィルムの硬化中にも見ることができないことである。

ートをベースとするので、耐加水分解性が優れている。

実施例8

硬化剤6 600g、3,3,5-トリメチル-5-アミノメチル-シクロヘキシルアミン42.5g、水40g及びメチルエチルケトン92.5gを加熱して沸騰させ、当該混合物を冷却する。攪拌しながら、40~45℃に冷却したアミン混合物に、プレポリマーC 725.0gを加える。本発明に係るこの硬化剤混合物のNH₂当量は、750.0gである。当該混合物は、粘度が90 spの透明な溶液である。

硬化剤混合物は、プレポリマーDと共に、実施例1において記載した塗装機で仕上げる。このプレポリマーは、その粘度を低下させるため、塗装機の容器中で80℃に加熱する。スプレーガンに導くプレポリマーの送り管は、100℃に加熱する。プレポリマーD 480gに、それぞれ1/分間当たり硬化剤2 73g及び顔料27gを供給する。塗装機の端で、反応成分をスプレーしてから6分

後、マトリックスから粘ばつかずにコーティングをはがすことができる。コートした皮革片は、非常に乾燥した手触りを有す。コーティングの耐加水分解性は、著しい。

代理人の氏名	川原田	幸
同	川原田	一 穂